

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representation of
The original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-062268

(43)Date of publication of application : 07.03.1995

(51)Int.Cl.

C09D 5/00
C09D 5/00
C09D 5/08
C09D 5/08
C09D133/06
C23C 22/00

(21)Application number : 05-227964

(71)Applicant : KANSAI PAINT CO LTD

(22)Date of filing : 20.08.1993

(72)Inventor : HARUTA YASUHIKO

(54) PRIMER-COATED STEEL PLATE AND PRIMER COMPOSITION TO BE USED THEREFOR

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a primer-coated steel plate producible by a plating line and having excellent corrosion resistance and adhesivity to a top-coating layer.

CONSTITUTION: This primer composition for the primer-coating of a steel plate contains (A) a styrene-containing acrylic copolymer emulsion containing maleinized polybutadiene as an emulsifier, (B) a colloidal silica having particle diameter of $\leq 100\mu\text{m}$ and (C) a rust-preventive agent as essential components. The amount of the component C is ≤ 40 pts.wt. based on 100 pts.wt. of A+B. This primer-coated steel plate is produced by forming a chromate-treated layer on a steel plate plated with zinc or a zinc alloy to apply 10-200mg/m² of chromium in terms of metallic chromium and forming a film of the above primer composition on the chromate-treated layer to a dried film thickness of 1-10 μm .

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (J P)

(12)公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平7-62268

(43)公開日 平成7年(1995)3月7日

(51) Int. Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 9 D 5/00	P P F			
	P P T			
5/08	P Q A			
	P Q E			
133/06	P G E			

審査請求 未請求 請求項の数2 F D (全 8 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平5-227964

(22)出願日 平成5年(1993)8月20日

(71)出願人 000001409

関西ペイント株式会社
兵庫県尼崎市神崎町33番1号

(72)発明者 春田 泰彦

神奈川県平塚市東八幡4丁目17番1号 関西
ペイント株式会社内

(54)【発明の名称】 プライマー塗装鋼板およびこのものに用いられるプライマー組成物

(57)【要約】

【目的】 めっき製造ラインで製造可能で、かつ上塗塗膜との密着性および耐食性に優れたプライマー塗装鋼板を得る。

【構成】 (A) マレイン化ポリブタジエンを乳化剤とするスチレン含有アクリル共重合体エマルジョン、

(B) 粒子径100 μ m以下のコロイダルシリカ及び

(C) 防錆剤を必須成分とし、(C)成分の量が(A)と(B)との和100重量部に対して40重量部以下であるプライマー塗装鋼板用プライマー組成物、および亜鉛めっきまたは亜鉛合金系めっき鋼板上にクロム付着量が金属クロム換算で10~200mg/m²のクロメート処理層が形成され、その上に上記プライマー組成物の皮膜が乾燥塗膜厚さ1~10 μ mに形成されてなるプライマー塗装鋼板。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) マレイン化ポリブタジエンを乳化剤とし、スチレンを必須成分として含有するアクリル系共重合体エマルジョン、(B) 粒子径 $100\mu\text{m}$ 以下のコロイダルシリカ及び(C) 防錆剤を必須成分とし、

(C) 成分の量が(A) 成分と(B) 成分との和 100 重量部に対して 40 重量部以下であることを特徴とするプライマー塗装鋼板用プライマー組成物。

【請求項2】 亜鉛めっき鋼板または亜鉛合金系めっき鋼板の表面に、クロム付着量が金属クロム換算で $10\sim 200\text{mg}/\text{m}^2$ であるクロメート処理層が形成され、その上に(A) マレイン化ポリブタジエンを乳化剤とし、スチレンを必須成分として含有するアクリル系共重合体エマルジョン、(B) 粒子径 $100\mu\text{m}$ 以下のコロイダルシリカ、及び(C) 防錆剤を主成分とし、(C) 成分の量が(A) 成分と(B) 成分との和 100 重量部に対して 40 重量部以下であるプライマー組成物の皮膜が、乾燥塗膜厚さ $1\sim 10\mu\text{m}$ に形成されてなることを特徴とするプライマー塗装鋼板。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、プライマー塗装鋼板用プライマー組成物およびその塗装鋼板に関し、さらに詳しくは優れた耐食性および上塗付着性を有する皮膜を形成する水分散型プライマー塗料組成物およびその塗装鋼板に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 壁材、シャッター材等の建築資材である鋼板への塗装は、化成処理された亜鉛めっき鋼板または亜鉛合金系めっき鋼板を、加工成型して施工した後、現場で常温乾燥型の下塗塗料を塗装し、数日間において上塗塗料を塗装することが行なわれている。この方法だと、職人が何日も手間をかけて塗装するので塗装費用が膨大になるばかりでなく、天候にも左右されるので品質的にも安定したものが得られにくいという欠点があった。それを解決するため、コイルコート用のプライマーを予め塗装したプライマー鋼板が一部実用化されているが、そのプライマーは溶剤型で焼付け温度も 180°C 以上と高いため、化成処理されためっき鋼板をいったん巻き取った後、コイルコーティングラインを使用して塗装、焼付けする必要がある、作業面、コスト面に問題が残されている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は上記の点に鑑み、めっき製造ラインにおいて皮膜形成可能、すなわち水系で低温、短時間の焼付けで皮膜を形成でき、かつ上塗塗膜との密着性および耐食性に優れた塗膜を形成できるプライマー鋼板用プライマー組成物およびそのプライマーを塗装したプライマー塗装鋼板を得ることを目的とするものである。

【0004】

【課題を解決するための手段】 そこで、本発明者はエンドユーザーで直接上塗塗装が可能でそのうえ耐食性に優れ、かつめっき製造ラインにおいて、化成処理工程で又は化成処理に続く工程で製造可能なプライマー塗装鋼板を開発するべく鋭意研究を行った結果、亜鉛または亜鉛系めっき鋼板の表面に、クロメート処理層を形成させ、その上に特定のアクリル系共重合体エマルジョン、粒子径 $100\mu\text{m}$ 以下のコロイダルシリカ、及び防錆剤を主成分とする塗料を、乾燥塗膜厚さ $1\sim 10\mu\text{m}$ に形成させることによって前記目的を達成できることを見出し本発明を完成するに至った。

【0005】 すなわち本発明は第一に、(A) マレイン化ポリブタジエンを乳化剤とし、スチレンを必須成分として含有するアクリル系共重合体エマルジョン、(B) 粒子径 $100\mu\text{m}$ 以下のコロイダルシリカ及び(C) 防錆剤を必須成分とし、(C) 成分の量が(A) 成分と(B) 成分との和 100 重量部に対して 40 重量部以下であることを特徴とするプライマー塗装鋼板用プライマー組成物を提供するものである。

【0006】 また本発明は第二に、亜鉛めっき鋼板または亜鉛合金系めっき鋼板の表面に、クロム付着量が金属クロム換算で $10\sim 200\text{mg}/\text{m}^2$ であるクロメート処理層が形成され、その上に上記プライマー塗装鋼板用プライマー組成物の皮膜が、乾燥塗膜厚さ $1\sim 10\mu\text{m}$ に形成されてなることを特徴とするプライマー鋼板を提供するものである。

【0007】

【作用】 本発明のプライマー組成物において用いられるアクリル系共重合体エマルジョン〔成分(A)〕は、乳化剤として数平均分子量約 300 ないし約 $40,000$ のポリブタジエンとマレイン酸又は無水マレイン酸との付加反応物で且つ約 $20\sim$ 約 350 の酸価を示すマレイン化ポリブタジエンの中和物を用い、スチレン及びアクリル系単量体を公知の方法で乳化重合して得られるものである。

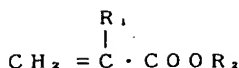
【0008】 前記ポリブタジエンとしては、一般に $1,2$ -ビニル型、 $1,4$ -トランス型または $1,4$ -シス型の構造を有するもの、あるいはそれらの構造の部分混合物が挙げられる。ポリブタジエンの分子量が約 300 に達しない場合には高分子乳化剤としての作用をはたさず、他方約 $40,000$ よりも大きい場合にはマレイン化反応が困難である。またマレイン化ポリブタジエンの酸価が 20 未満ではエマルジョンを作ることが困難であり、他方 350 を超えると生成した重合体との相溶性が悪くなる。

【0009】 また、乳化重合に供されるアクリル系単量体は、例えば一般式

【0010】

【化1】

3



【0011】(式中、 R_1 は水素原子またはメチル基を表わし、 R_2 は水素原子、炭素数1~18のアルキル基、脂環族基もしくは芳香族基、または炭素数1~8のヒドロキシアルキル基を表わす)で示されるアクリル酸、メタクリル酸、アクリル酸エステル又はメタクリル酸エステルである。代表的な単量体を挙げれば、例えばメチルアクリレート、エチルアクリレート、 n -ブチルアクリレート、イソブチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、ラウリルアクリレート、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、 n -ブチルメタクリレート、イソブチルメタクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート、ラウリルメタクリレート、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレートなどである。

【0012】なお、アクリル系単量体と併用されるスチレンの使用量は、単量体合計量の20~40重量%の範囲であり、スチレンをこの範囲で使用することにより有機樹脂のガラス転移温度を適度に高めることができ、一般に有機樹脂皮膜の物理的特性と防食性との関連でガラス転移温度の高い皮膜が耐食性に優れるように、優れた耐食性を付与せしめることが可能である。

【0013】次に、本発明組成物において用いられるコロイダルシリカ〔成分(B)〕は、粒子径が $100\mu\text{m}$ 以下、とくに $10\sim 50\mu\text{m}$ の範囲のものが好ましく、通常水性分散液として供給されているものをそのまま使用することができる。粒子径が小さすぎると、分散状態の安定性が低いため均一なプライマー組成物を製造することが困難であり、また、 $100\mu\text{m}$ を越える大粒子径のものをを用いると、配合されたシリカ粒子の全表面積が相対的に小さくなるためアクリル系共重合体エマルジョンとの相互作用が小さくなり、乾燥・硬化皮膜を形成させた場合にたわみ性、耐衝撃性などの機械的性質が不十分となる。

【0014】上記範囲の粒子径のコロイダルシリカは、水性分散液の状態では酸性側、塩基性側いずれであっても用いることができる。すなわち、酸性側のコロイダルシリカとしては、例えば市販されている非安定化シリカ(pH3~4)が利用できる。一方、塩基性側のコロイダルシリカとしては微量のアルカリ金属イオン、アンモニウムイオンまたはアミンの添加によって安定化したシリカ(pH8.4~10)がある。

【0015】本発明組成物において、前記成分(A)と成分(B)との配合割合は特に限定されるものではないが、固形分重量比で成分(A)/成分(B)が90/10~50/50の範囲にあることが耐食性および上塗付着性の観点から好ましい。

【0016】前記成分(A)と成分(B)とは、単なる

4

混合物であってもよいし、成分(A)と成分(B)とをトリアルコキシシランの存在下で複合化した有機-無機複合体樹脂としたものであってもよい。有機-無機複合体樹脂は、アクリル系共重合体エマルジョンとコロイダルシリカを混合分散した後、攪拌しながらトリアルコキシシランを混合し、常温下、好ましくは 10°C 以上で熟成することによって複合体樹脂とすることができるが、強じんな皮膜を得るためには混合液を 50°C 以上、沸点(通常 $105\sim 110^\circ\text{C}$ 程度)以下の温度で連続的に加熱することが望ましく、具体的には $50\sim 90^\circ\text{C}$ で加熱することによって3成分間の結合が充分におこなわれる。加熱を継続するにしたがって混合液の粘度は徐々に上昇するが、遂にはほぼ一定となり変化が認められなくなるから、その時期をもって終点とし加熱を停止すればよい。通常は終点に至るまで0.5~5時間を必要とする。

【0017】上記トリアルコキシシランの代表例としては、例えばジビニルジメトキシシラン、ジビニルジ- β -メトキシエトキシシラン、ジ(γ-グリシドオキシプロピル)ジメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリス(β-メトキシエトキシ)シラン、γ-グリシドオキシプロピルトリメトキシシラン、γ-メタクリルオキシプロピルトリメトキシシラン、β-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、N-β(アミノエチル)γ-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、N-β(アミノエチル)γ-アミノプロピルトリメトキシシラン、γ-アミノプロピルトリエトキシシランなどをあげることができる。

【0018】複合化する場合に使用するトリアルコキシシランの量は、前記成分(A)と成分(B)との和100重量部に対して通常1~5重量部の範囲で使用する。

【0019】本発明組成物においては、前記成分(A)および成分(B)以外に防錆剤〔成分(C)〕が必須成分として使用される。この防錆剤としては下記に例示するもの等が挙げられる。

6価クロム化合物：無水クロム酸(CrO_3)、クロム酸リチウム($\text{Li}_2\text{CrO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)、クロム酸ナトリウム($\text{Na}_2\text{CrO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$)、クロム酸カリウム(K_2CrO_4)、クロム酸アンモニウム($(\text{NH}_4)_2\text{CrO}_4$)、重クロム酸ナトリウム($\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)、重クロム酸カリウム($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$)、重クロム酸アンモニウム($(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$)、クロム酸ストロンチウム(SrCrO_4)、クロム酸バリウム(BaCrO_4)、クロム酸鉛(PbCrO_4)、クロム酸カルシウム(CaCrO_4)、塩基性クロム酸亜鉛($\text{ZnCrO}_4 \cdot 4\text{Zn}(\text{OH})_2$)、塩基性クロム酸亜鉛カリウム($\text{K}_2\text{O} \cdot 4\text{ZnO} \cdot 4\text{CrO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$)、レッド・シリコクロメート($\text{SiO}_2 \cdot \text{PbCrO}_4$)など。

【0020】クロム酸クロム化合物：クロム酸クロムは

6価クロムと3価クロムよりなる複合化合物である。かかる化合物を製造する方法は特に限定されるものでなく、上記の6価クロム化合物をメタノール、エタノールなどの1価アルコール類；ソルビトール、エチレングリコール、グリセリンなどの多価アルコール類；ハイドロキノン、カテコールなどの芳香族多価アルコール；でん粉、しょ糖、グルコースなどの糖類；ホルマリンなどのアルデヒド類；過酸化水素、ヒドラジンなどの無機化合物など酸化分解生成物が残存しない化合物で還元することによって得られる。これらの還元剤の使用量はクロム酸クロム中の6価クロムの所望量に応じて化学量論的に定められ、加熱することによって還元反応をおこなうことができる。

【0021】リン酸塩系化合物

リン酸鉛、リン酸アルミニウム、リン酸カルシウム、リン酸ケイ素、縮合リン酸塩類

モリブデン酸塩系化合物

モリブデン酸亜鉛、モリブデン酸カルシウム、モリブデン酸亜鉛カルシウム、モリブデン酸亜鉛カリウム

ホウ酸塩系化合物

メタホウ酸バリウム、ホウ酸カルシウム

その他

酸化鉄、カルシウム複合体、シアナミド亜鉛カルシウム、イオン交換シリカ

【0022】本発明組成物における上記防錆剤（C）の配合量は、特定のアクリル系共重合体エマルジョン成分（A）とコロイダルシリカ成分（B）との和100重量部に対して40重量部以下、好ましくは5～30重量部の範囲である。配合量が40重量部を越えると加工性が低下するとともに、皮膜の耐水性が低下しブリストの発生を引き起こす恐れがある。本発明組成物においては、必須成分である上記成分（A）、（B）および（C）以外に、潤滑性、通電性、耐食性、上塗塗料密着性を向上させるためなどに必要に応じて下記の物質を併用できる。

【0023】すなわち、本発明組成物中には潤滑性を付与するために潤滑性付与剤を添加することができる。潤滑性付与剤としては、融点が70℃以上の高融点ポリオレフィンワックスが有効である。ポリオレフィンワックスは、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブテン等のオレフィン系炭化水素の重合体から成るワックスであれば、いずれでもよいし、これらを組み合わせて用いてもよい。融点が70℃以上のポリオレフィンワックスは通常、重量平均分子量が500～20,000程度である。また、フッ素系樹脂、例えばポリ四フッ化エチレン樹脂、ポリ六フッ化プロピレン樹脂、ポリフッ化ビニリデン等の樹脂を上記ポリオレフィンワックスと組み合わせて用いてもよい。

【0024】また、本発明組成物中には導電性を付与するため導電性物質を混合することができる。それによ

て電気溶接性、被膜のアース性を改良することができる。かかる導電性物質としては、例えば、亜鉛、アルミニウム、鉄、コバルト、ニッケル、マンガン、クロム、モリブデン、タングステン、銅、鉛、錫などの金属粉末及びそれらの合金粉末、アルミニウムドーパ酸化亜鉛粉末、酸化スズ-酸化チタン、酸化スズ-硫酸バリウム、酸化ニッケル-アルミナなどの半導体酸化物などがあげられる。

【0025】また、耐食性、上塗塗料密着性を向上させるためにウレタン樹脂エマルジョン、エチレン系アイオノマー樹脂エマルジョン、エポキシ樹脂エマルジョン等を併用することができる。さらに、本発明組成物は、組成物中に通常塗料分野で用いられる着色顔料や体質顔料あるいは染料等を分散させることもできる。

【0026】本発明のプライマー塗装鋼板用プライマー組成物は、冷延鋼板、亜鉛めっき鋼板、亜鉛合金系めっき鋼板、アルミニウムめっき鋼板およびこれらの鋼板類の化成処理板などに塗装可能であるが、耐食性の点などから特に、亜鉛めっき鋼板または亜鉛合金系めっき鋼板に特定のクロメート処理層を形成したものに塗装することが好ましく、処理層上に本発明組成物を所定膜厚形成することによって本発明のプライマー塗装鋼板を得ることができる。

【0027】本発明プライマー塗装鋼板において、上記亜鉛めっき鋼板としては、溶融亜鉛めっき鋼板、電気亜鉛めっき鋼板のいずれでもよく、亜鉛合金系めっき鋼板としては、鉄-亜鉛、亜鉛-アルミニウム、ニッケル-亜鉛などの合金系めっき鋼板などを挙げることができる。

【0028】上記クロメート処理層を形成するクロメート処理としては、反応型、塗布型、電解型等公知のクロメート処理によればよいが、クロム付着量が金属クロム換算で10～200mg/m²である皮膜を形成する必要がある。付着量が10mg/m²未満では耐食性が十分でなくなり、200mg/m²を越えると付着量に見合った耐食性向上効果が得られないのみならず、鋼板の変形を伴う曲げ加工などが施された場合に、クロメート皮膜の凝集破壊が発生しやすくなる。クロメート皮膜の、より好ましい量は、金属クロム換算で、鋼板片面当たり10～100mg/m²の範囲内である。

【0029】クロメート処理層を形成するクロメート処理液の具体例は以下のとおりである。反応型クロメート処理液の組成としては、金属クロム換算で1～100g/lの水溶性クロム化合物と、0.2～20g/lの硫酸を主成分とするものであり、かつ全クロム中の3価クロムの含有量が50重量%以下、好ましくは20～35重量%であって、必要に応じてこれに適量の金属イオン、たとえばZn²⁺、Co²⁺、Fe³⁺等と他の鉱酸たとえばリン酸、フッ酸等を加えたものであってもよい。

【0030】塗布型クロメート処理液としては、上記反

応型クロメート処理液と同様の組成中に、分子中に多量のカルボキシル基を含有する水溶性でかつ上記反応型クロメート処理液と同様の組成と相溶性のある有機高分子樹脂を添加し、pHを2.0～3.5に調整したものがあげられる。この有機高分子としては、平均分子量1,000～500,000であることが好ましい。その添加量は一般に、樹脂分に換算して0.02～30g/lの範囲である。

【0031】本発明のプライマー塗装鋼板の製造においては、上記クロメート処理層を風乾後、または焼付乾燥後、このクロメート処理層上に前記本発明プライマー組成物を塗布し、乾燥させることによってその乾燥皮膜を形成することができる。その乾燥皮膜の厚さは、1～10 μ mの範囲、好ましくは3～6 μ mの範囲である。1 μ m未満では耐食性が期待できないばかりか、ハンドリング等による擦傷発生が抑えられず好ましくない。また10 μ mを越えると、厳しい加工を受けた際に皮膜はく離を招き易くなるため好ましくない。

【0032】上記プライマー組成物の皮膜形成は、上記組成物を、ロールコート、カーテンフローコートあるいはスプレー等既知の塗装手段によって塗布し、または上記組成物中にクロメート処理した亜鉛めっき鋼板または亜鉛合金系めっき鋼板を浸漬し引上げ後、ロール絞りや空気吹き付けによって付着量をコントロールし、ついで乾燥させるなどの方法によって容易に行うことができる。乾燥は熱風炉や誘電加熱装置等により、板温がおよそ60℃以上好ましくは80～200℃になるように通常約10秒～90秒加熱することによってなされる。

【0033】

【実施例】以下に実施例および比較例を示す。これらの例は本発明をより具体的に説明するためのものであって、本発明の範囲を制限するものではない。なお「部」および「%」は重量基準によるものとする。

【0034】アクリル系共重合体エマルジョンの合成例
ポリブタジエン（分子量1,900、1,4-シス型72%、1,4-トランス型27%及び1,2-ビニル型1%）150部、無水マレイン酸20部及びキシレン75部をオートクレーブに封入して窒素ガス置換をした後、攪拌しながら190～200℃で5時間反応させた。反応後、水で洗浄し、ブチルセロソルブ60部を添加しエバポレーターで水を除去してマレイン化ポリブタジエンを得た。このものの酸価は93、濃度85.6%であった。ついでオートクレーブ中にスチレン40部、ブチルメタクリレート40部、エチルアクリレート20部、上記マレイン化ポリブタジエン40部、28%アンモニア水10部、水233部及び過硫酸アンモニウム0.2部を加え、窒素ガス置換し攪拌しながら75～85℃で2時間加熱し、冷却することにより固形分35%のアクリル系共重合体〔A〕エマルジョンを得た。

【0035】有機-無機複合体樹脂の合成例

上記のようにして合成された固形分35%のアクリル系共重合体エマルジョン（A）液214部、脱イオン水161部およびスノーテックスC（日産化学工業社製、pH9～10、粒子径10～20 μ mの水性コロイダルシリカ分散液）125部を均一に混合し、この中に γ -メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン2部を攪拌下で滴下混合し、ついで85℃に加熱して同温度で2時間反応せしめることによって、固形分約20%で乳白色の有機-無機複合体樹脂〔B〕水分散液を得た。

【0036】実施例1～11および比較例1～9

板厚0.4mm、めっき量130g/m²の溶融亜鉛めっき鋼板（表1中で「Zn」と略記する。）または板厚0.4mm、めっき量90g/m²の亜鉛-アルミニウム合金（Zn43.4%、Al55%、Si1.6%）めっき鋼板（表1中で「Zn-Al」と略記する。）のめっき層上に、反応型クロメート処理または塗布型クロメート処理を施し、乾燥することによってクロメート処理層を形成した。ついで、上記クロメート処理層を形成しためっき鋼板上に、前記合成例で合成したアクリル系共重合体〔A〕エマルジョン、有機-無機複合体樹脂〔B〕水分散液、その他、界面活性剤を乳化剤とするアクリル樹脂〔C〕エマルジョン、エポキシ樹脂〔D〕エマルジョン、ウレタン樹脂〔E〕エマルジョン、コロイダルシリカ水分散液、防錆剤および顔料類を表1に示す固形分配合量となるように適宜分散、配合したプライマー組成物を表1に示す乾燥塗膜厚さになるようにロールコートによって塗布した。ついで熱風乾燥炉によって鋼板の温度が100℃に到達するまで約15秒間加熱して塗膜を乾燥させて各プライマー塗装鋼板を作成した。表1において、実施例10については有機-無機複合体樹脂〔B〕を使用しているため、その成分の内訳について（ ）を付して記載する。

【0037】表1において、コロイダルシリカおよび防錆剤の種類は下記のとおりである。

コロイダルシリカの種類

- a：スノーテックスC（日産化学工業社製、粒度10～20 μ mの水性コロイダルシリカ分散液）
- b：アデライトAT-20（旭電化工業社製、粒度10～20 μ mの水性コロイダルシリカ分散液）
- c：スノーテックス20L（日産化学工業社製、粒度約45 μ mの水性コロイダルシリカ分散液）

防錆剤の種類

- I：クロム酸ストロンチウム、II：クロム酸バリウム
- III：縮合リン酸アルミニウム、IV：モリブデン酸カルシウム
- V：シールデックス（富士シリシア化学社製、カルシウムイオン交換シリカ）

【0038】上記実施例及び比較例で得たプライマー鋼板について、プライマー鋼板単独、およびその上にフタ

ル酸系常乾塗料（膜厚 $35\mu\text{m}$ ）またはアミノアルキッド系焼付塗料（膜厚 $35\mu\text{m}$ 、焼付け条件 $120^\circ\text{C}-20$ 分）を塗装した上塗塗装板について以下に示す試験を行なった。試験結果を後記表2に示す。

【0039】折曲げテープ試験

塗面を外側にして、内側面の曲率半径が 2mm となるようにプライマー塗装鋼板を 180° 折曲げ、この折曲げ部の塗面にセロハンテープを密着させた後、すばやくテープをはがした際の折曲げ部の塗面のワレ、はがれを目視評価した。

- ◎：ワレ、はがれが全く認められない。
- ：ワレは認められるが、はがれは全く認められない。
- △：はがれが 10% 未満認められる。
- ×：はがれが 10% 以上認められる。

【0040】ゴバン目テープ試験

上塗塗装板の塗面にカッターを用いて 1mm 間隔で素地に達する 100 個のゴバン目を作り、その上に幅 25mm のセロハンテープをはりつけ、直径 10mm の先の丸い棒または同等品を用いて均一な力で強くゴバン目の部分を均等にこすりセロハンテープを密着した後、すばやくテープを 180° 方向にはがし、はがれの有無を肉眼で調べた。

- ◎：全くはがれがない
- ：はがれが 10% 未満
- △：はがれが $10\sim 50\%$
- ×：はがれ 50% を超える

【0041】耐食性

試験片の塗面の下方にカッターで、素地まで達するクロスカットを入れ、塩水噴霧試験器の中へ 15° 傾けて置き、 240 時間後にクロスカットからのサビ、フクレの侵入距離（片側 mm ）により評価する。

- ◎：全くフクレ、サビを認めない
- ：侵入距離 1mm 未満
- △：侵入距離 $1\sim 3\text{mm}$
- ×：侵入距離 3mm を超える

【0042】耐湿性

試験片を耐湿試験器（機内温度 $49\pm 1^\circ\text{C}$ 、相対湿度 95% 以上）に 240 時間放置後、塗面のプリスター程度をASTM基準で評価。

- ◎：塗膜に全く異常を認めない
- ：プリスター密度がASTM評価で「F」
- △：プリスター密度がASTM評価で「M」
- ×：プリスター密度がASTM評価で「D」

【0043】

【発明の効果】以上の実施例からも明らかな如く、本発明によれば、水系で、低温、短時間の焼付けで硬化できるプライマー組成物を使用しているためめっき製造ラインで製造可能であり、かつ上塗塗装した際に上塗塗膜との密着性および耐食性の優れたプライマー塗装鋼板の提供を可能にしたものであり、産業上の効果は極めて顕著なものがある。

【0044】

【表1】

表1

例 No.	めっき鋼板の種類	クロメート処理の種類	Cr付着量 mg/m ²	プライマー組成物								乾燥塗膜厚さ (μm)	
				有機樹脂		コロイダルシリカ		防錆剤		顔料			
				種類	配合量	種類	配合量	種類	配合量	種類	配合量		
実施例	1	Zn	反応型	50	A	80	a	20	I	20	チタ白	50	5
	2	↑	↑	50	A	90	a	10	I	10		5	
	3	↑	塗布型	100	A	60	b	40	II	30		5	
	4	↑	反応型	200	A	70	b	30	III	20		5	
	5	↑	↑	50	A	80	c	20	IV	5		5	
	6	↑	↑	30	A	80	c	20	V	20	クレ-	5	
	7	↑	↑	50	A	70	a	30	III	10		1	
	8	↑	↑	50	A	75	c	25	V	20		10	
	9	Zn-Al	↑	50	A	80	a	20	I	20		5	
例	10	Zn	↑	50	種類B 配合量80で、成分は								5
					(A)	(60)	(a)	(20)	I	20			
	11	↑	↑	50	A	60	a	20	I	20			5
					E	20							
比較例	1	Zn	反応型	5	A	80	a	20	I	20			5
	2	↑	↑	210	A	80	a	20	III	20			5
	3	↑	↑	50	A	80	a	20	I	20			0.5
	4	↑	↑	50	A	80	a	20	V	20			12
	5	↑	↑	50	E	80	a	20	I	20			5
	6	↑	↑	50	C	80	a	20	I	20			5
	7	↑	↑	50	D	80	a	20	I	20			5
	8	↑	↑	50	A	80	a	20	I	50			5
	9	↑	↑	50	A	100	a	20	I	20			5

【表2】

表2

試験 項目 例No.		プライマー塗装鋼板単独			常乾塗料塗装板			焼付塗料塗装板		
		折曲げ- テープ	耐食性 240h	耐湿性 240h	ゴバン目 -テープ	耐食性 240h	耐湿性 240h	ゴバン目 -テープ	耐食性 240h	耐湿性 240h
実 施 例	1	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	2	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	3	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	4	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	5	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	6	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	7	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	8	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	9	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	10	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	11	○	○	○	○	○	○	○	○	○
比 較 例	1	○	△	△	○	△	○	○	△	○
	2	△	△	△	○	△	○	○	△	○
	3	△	△	△	○	△	○	○	△	○
	4	△	△	△	○	△	○	○	△	○
	5	○	○	○	△	○	○	○	○	○
	6	○	○	○	△	○	○	○	○	○
	7	○	○	○	△	○	○	○	○	○
	8	○	○	○	△	○	○	○	○	○
	9	○	△	△	○	△	○	○	△	○

フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁶

C 2 3 C 22/00

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

Z